日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

02.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年11月 7日

出 願 番 号 Application Number:

人

特願2003-378344

[ST. 10/C]:

[JP2003-378344]

REC'D 2 3 DEC 2004

WIPO PCT

出 願
Applicant(s):

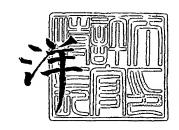
出光興産株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年12月 9日





ページ:

特許請求の範囲 1

明細書 1

要約書 1

0200131

図面 1

【物件名】

【物件名】

【物件名】

【物件名】

【包括委任状番号】

1/E



【請求項1】

気相成長法により製造する、3成分以上からなるガラス材料を含む発光表示装置用バリア膜の製造方法。

【請求項2】

3 成分以上からなるガラス材料を原料とする請求項1 に記載の発光表示装置用バリア膜の製造方法。

【請求項3】

前記原料のガラス材料が、ケイ素、ホウ素及びアルミニウムを少なくとも含む請求項2 に記載の発光表示装置用バリア膜の製造方法。

【請求項4】

前記原料のガラス材料が、ケイ素酸化物、ホウ素酸化物及びアルミニウム酸化物を少なくとも含む請求項2又は3に記載の発光表示装置用バリア膜の製造方法。

【請求項5】

前記原料のガラス材料が、ケイ素酸化物、ホウ素酸化物及びアルミニウム酸化物、及びアルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物を少なくとも含む請求項2~4のいずれか一項に記載の発光表示装置用バリア膜の製造方法。

【請求項6】

前記原料のガラス材料が、ケイ素酸化物、ホウ素酸化物及びアルミニウム酸化物、及び 希土類元素金属酸化物を少なくとも含む請求項2~4のいずれか一項に記載の発光表示装 置用バリア膜の製造方法。

【請求項7】

前記原料のガラス材料が、ケイ素酸化物40~90wt%、ホウ素酸化物10~20wt%、アルミニウム酸化物2~20wt%からなる請求項4に記載の発光表示装置用バリア膜の製造方法。

【請求項8】

前記原料のガラス材料からなるターゲットを用いて、スパッタ法により製造する請求項 2~7のいずれか一項に記載の発光表示装置用バリア膜の製造方法。

【請求項9】

前記バリア膜が、有機EL表示装置用バリア膜である請求項1~8のいずれか一項に記載の発光表示装置用バリア膜の製造方法。

【請求項10】

請求項1~9のいずれか一項に記載の製造方法により製造した発光表示装置用バリア膜

【請求項11】

水蒸気透過度が、0.01g/m²・24hr未満である請求項10に記載の発光表示 装置用バリア膜。

【請求項12】

支持基板、受けた光の色を調整及び/又は変換する色変換層、及び請求項10又は11 に記載のバリア膜を、この順に含んでなる発光表示装置用色変換基板。

【請求項13】

支持基板、受けた光の色を調整及び/又は変換する色変換層、請求項10又は11に記載のバリア膜、及び発光体を、この順に含んでなる発光表示装置。

【請求項14】

支持基板、発光体、及び請求項10又は11に記載のバリア膜を、この順に含んでなる 発光表示装置。

【請求項15】

前記支持基板が、プラスチック基板である請求項13又は14に記載の発光表示装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】発光表示装置用バリア膜及びその製造方法

【技術分野】

[0001]

本発明は、発光表示装置用バリア膜及びその製造方法に関する。また、本発明は、かかるバリア膜を含む有機EL表示装置等の発光表示装置に関する。

【背景技術】

[0002]

有機EL表示装置は、互いに対向する電極間に有機発光媒体を挟持した有機EL素子から構成されている。有機EL素子の両電極間に電圧を印加すると、一方の電極から注入された電子と他方の電極から注入されたホールとが、有機発光媒体中の有機発光層で再結合する。有機発光層中の有機発光分子は、再結合エネルギーによりいったん励起状態となり、その後、励起状態から基底状態に戻る。この際に放出されるエネルギーを光として取り出すことにより、有機EL発光素子は発光する。

[0003]

このような発光原理を有する有機EL素子から構成された有機EL表示装置は、完全固体素子であり、視認性に優れ、軽量化、薄膜化が図れ、その上、わずか数ボルトという低電圧で駆動させることができる。このため、有機EL表示装置は、カラーディスプレイとしての利用が期待され、現在盛んに研究されている。

[0004]

しかしながら、有機EL素子は、外部から進入してくる水分や酸素、また、装置の他の構成部材から発生する水分やガスに弱く、発光領域中に存在する無発光領域又は無発光箇所(ダークスポット)の発生原因となっていた。しかも、ダークスポットは、侵入する水分やガス成分等により時間の経過と共に大きくなる。このダークスポットの成長により、有機EL素子が発光する光の光量は、時間の経過と共に小さくなるという問題があった。

このような水分や酸素の侵入による酸化の進行を抑制し、有機EL素子の製品寿命を長くするために、様々な試みがなされている。

[0005]

例えば、特許文献1及び特許文献2には、色変換層と有機EL素子との間に厚さが0.01~200μmの透明な絶縁性無機酸化物層を配設している。

また、特許文献3では、単独でアモルファス構造をとることができるホスト材料に不純物をゲスト材料としてドープしたガラス材料からなる保護層を有する有機EL素子を開示している。

[0006]

【特許文献1】特開平10-12383号公報

【特許文献2】特開平08-279394号公報

【特許文献3】特開平11-97169号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0007]

しかしながら、さらなる改善が必要とされ、より効果的に有機EL素子を保護できるバリア膜、及びそのバリア膜の効率的な製造方法が求められている。

従って、本発明は、効果的に有機EL素子を保護できるバリア膜、及びそのバリア膜の 効率的な製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、ダークスポット等の非発光部分の発生の少ない耐久性に優れた発光表示装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0008]

本発明によれば、以下の発光表示装置用バリア膜等が提供される。

1. 気相成長法により製造する、3成分以上からなるガラス材料を含む発光表示装置用バ

出証特2004-3112554

- リア膜の製造方法。
- 2. 3成分以上からなるガラス材料を原料とする1に記載の発光表示装置用バリア膜の製造方法。
- 3. 前記原料のガラス材料が、ケイ素、ホウ素及びアルミニウムを少なくとも含む2に記載の発光表示装置用バリア膜の製造方法。
- 4. 前記原料のガラス材料が、ケイ素酸化物、ホウ素酸化物及びアルミニウム酸化物を少なくとも含む2又は3に記載の発光表示装置用バリア膜の製造方法。
- 5. 前記原料のガラス材料が、ケイ素酸化物、ホウ素酸化物及びアルミニウム酸化物、及びアルカリ金属酸化物又はアルカリ土類金属酸化物を少なくとも含む2~4のいずれかーに記載の発光表示装置用バリア膜の製造方法。
- 6. 前記原料のガラス材料が、ケイ素酸化物、ホウ素酸化物及びアルミニウム酸化物、及び希土類元素金属酸化物を少なくとも含む2~4のいずれか一に記載の発光表示装置用バリア膜の製造方法。
- 7. 前記原料のガラス材料が、ケイ素酸化物 40~90 w t %、ホウ素酸化物 10~20 w t %、アルミニウム酸化物 2~20 w t %からなる 4 に記載の発光表示装置用バリア膜の製造方法。
- 8. 前記原料のガラス材料からなるターゲットを用いて、スパッタ法により製造する2~7のいずれか一に記載の発光表示装置用バリア膜の製造方法。
- 9. 前記バリア膜が、有機EL表示装置用バリア膜である1~8のいずれかーに記載の発 光表示装置用バリア膜の製造方法。
- 10.1~9のいずれか一に記載の製造方法により製造した発光表示装置用バリア膜。
- 11. 水蒸気透過度が、0. 01 g/m²・24 h r 未満である10 に記載の発光表示装置用バリア膜。
- 12. 支持基板、受けた光の色を調整及び/又は変換する色変換層、及び10又は11に記載のバリア膜を、この順に含んでなる発光表示装置用色変換基板。
- 13. 支持基板、受けた光の色を調整及び/又は変換する色変換層、10又は11に記載のバリア膜、及び発光体を、この順に含んでなる発光表示装置。
- 14. 支持基板、発光体、及び10又は11に記載のバリア膜を、この順に含んでなる発光表示装置。
- 15. 前記支持基板が、プラスチック基板である13又は14に記載の発光表示装置。

【発明の効果】

[0009]

本発明によれば、効果的に有機EL素子を保護できるバリア膜、及びそのバリア膜の効率的な製造方法を提供できる。

また、本発明によれば、ダークスポット等の非発光部分の発生の少ない耐久性に優れた 発光表示装置を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0010]

実施形態1

- 図1 (a), (b) に本発明の一実施形態にかかる有機EL表示装置を示す。
- 図1 (a) に示す有機EL表示装置では、支持基板1の上に、有機EL素子2及びバリア膜3が形成されている。

このバリア膜3により有機EL素子2が外部からの水、酸素等から遮断されていて、バリア膜3は有機EL素子の封止材として機能している。

[0011]

バリア膜3の水蒸気透過度は少ないほどよく、0.01g/m $^2 \cdot 24$ h r 未満が好ま

水蒸気透過度は J I S Z O 2 O 8、防湿包装材料の透湿度試験方法(カップ法)に準拠して測定する。

具体的には、透湿度は、温度 2 5 ℃において、防湿包装材料を境界面とし、一方の側の 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 2 5 5 4 空気を相対湿度90%、他の側の空気を吸湿剤によって乾燥状態に保ったとき、24時間にこの境界面を通過する水蒸気の量の質量(g)をその材料1m²当たりに換算した値を言う。

[0012]

ここで、バリア膜3は、3成分以上を含むガラス材料から構成される。ここで、ガラス材料の成分は、酸化物、硫化物、ハロゲン化物(フッ化物、ヨウ化物等)、オキシナイトライド、カルコゲン化物、原子単体等から選択され、好ましくは酸化物、硫化物、原子単体、より好ましくは酸化物から選択される。

一般にガラス材料は、3次元綱目状構造の酸化物又は硫化物の分子間に、原子単体、酸化物、硫化物から選択される1種類以上の物質が混在している。

[0013]

本発明のバリア膜は、気相成長法により製造できる。その際、原料として、各種化合物のガラス材料、結晶性材料等を用いることができる。あるいは、各種金属に活性ガス(O 2、 N_2 、 CH_4 等)を反応させる方式等を用いて、ガラス材料薄膜を得ることができる。好ましくは、3成分以上を含むガラス材料を原料として用いる。

気相成長法の例として、スパッタ法、イオンビーム法、イオンプレーティング法が挙げられる。スパッタ法には、対向ターゲットスパッタ、マグネトロンスパッタ、イオンビームスパッタ、ECRスパッタが含まれる。

バリア膜は、好ましくは、ガラス材料からなるターゲットを用いて、スパッタ法により 製造する。

[0014]

本発明で使用される原料のガラス材料は、少なくとも3成分からなるが、特に3種以上の酸化物からなる。

ガラス材料の例として、ソーダー石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラスが挙げられる。好ましい材料は、アルミノケイ酸塩ガラス、ホウケイ酸ガラス、希土類金属含有ガラスである。尚、ガラスの分類名は「ガラスの事典」(作花済夫編 朝倉書店発行198年)による。アルミケイ酸塩ガラスとしては、コーニング社製コーニング1737、ホウケイ酸ガラスとしては、コーニング社製パイレックス(登録商標)、希土類金属含有ガラスとして、コーニング社製バイコールが利用できる。また、他のメーカーの製品についても利用できる。

[0015]

さらに、本発明では、原料のガラス材料は、好ましくは、ケイ素、ホウ素及びアルミニウムを少なくとも含み、具体例として以下の材料が挙げられる。

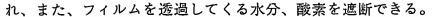
- (1) ケイ素酸化物、ホウ素酸化物及びアルミニウム酸化物を少なくとも含むガラス材料
- (2)ケイ素酸化物、ホウ素酸化物、アルミニウム酸化物及びアルカリ金属酸化物を少な くとも含むガラス材料
- (3)ケイ素酸化物、ホウ素酸化物、アルミニウム酸化物及びアルカリ土類金属酸化物を 少なくとも含むガラス材料
- (4)ケイ素酸化物、ホウ素酸化物、アルミニウム酸化物及び希土類元素金属酸化物を少なくとも含むガラス材料

[0016]

(1)のガラス材料の好適な配合量は、ケイ素酸化物 $50 \sim 90$ w t %、ホウ素酸化物 $10 \sim 20$ w t %、アルミニウム酸化物 $2 \sim 20$ w t %であり、より好ましくは、ケイ素酸化物 $50 \sim 60$ w t %、ホウ素酸化物 $5 \sim 15$ w t %、アルミニウム酸化物 $10 \sim 15$ w t %である。

[0017]

尚、図1 (b) に示すように、支持基板1と有機EL素子2の間にも同様の第二のバリア膜4を介在させてもよい。特に、支持基板1がプラスチックフィルムの場合、支持基板1の上にバリア膜4があると、フィルムから発生する水分、ガス成分を内部に閉じ込めら



[0018]

実施形態2

図2に本発明の他の実施形態にかかる有機EL表示装置を示す。

図2に示す有機EL表示装置では、支持基板1の上に、色変換層5、バリア膜3及び有機EL素子2が形成されている。支持基板1、色変換層5、バリア膜3から色変換基板が構成される。

このバリア膜3により、色変換層5から発生する水、ガス成分が内部に閉じ込められ、 有機EL素子2が保護される。

バリア膜3を構成する材料及びその製造方法は、実施形態1で説明したとおりである。

[0019]

尚、この実施形態では、色変換層5の上にバリア膜3を形成しているが、さらに、有機 EL素子2を封止するために有機EL素子2の上にもバリア膜3を形成してもよい。また 、支持基板1と色変換層5の間に設けることもできる。

[0020]

また、この実施形態の有機EL表示装置は、有機EL素子2から発せられた光を色変換層5が調整及び/又は変換して、支持基板1側からその光を取り出すボトムエミッションタイプであるが、支持基板1上に、有機EL素子2、色変換層5を形成して、支持基板1の反対側から光を取り出すトップエミッションタイプでもよい。この場合も、有機EL素子2を保護するために、支持基板と有機EL素子の間、有機EL素子と色変換層の間、色変換層の上等に、バリア膜3を形成できる。

[0021]

上記の実施形態では、ガラス材料を使用することにより、ガスバリア性の改善された膜が得られ、有機EL素子を連続表示させた時に発生する発光表示面積の縮小又はダークスポットの拡大が改善され、耐久性に優れた有機EL表示装置が得られる。

また、従来使用されているSiOx、SiON膜の成膜では、導入ガスが混合ガスとなるが、ガラス材料を用いる場合は、ガラスターゲットでArガス単独であり、製造安定性に優れ、量産性に適している。

[0022]

尚、上記の特許文献1及び特許文献2には、透明な絶縁性の薄厚ガラス板が記載されているが、本発明の特徴である気相成長による膜の製造方法は記載されていない。本発明のバリア膜は、気相成長法により成膜であるため、バリア膜の支持基板への密着性が向上し、耐衝撃性が高い。例えば、COF(チップオンフィルム)等のICの接続安定性に優れる。また、大画面均一性、量産安定性(周辺接着部からの封止破壊がない)が高い。

[0023]

上記の特許文献3は、気相成膜法による製法を開示しているが、実施例において3成分以上からなるガラス材料を含むバリア膜は開示していない。3成分以上からなるガラス材料は安定性が高い。また、特許文献3は有機EL素子の封止しか開示してなく色変換層の封止は開示していない。さらに、特許文献3では、ホスト及びゲスト原料は独立しており、成膜(気相成膜)時にゲストをドーピングしている。これに対し、本発明は、既にゲストが混在しているガラス材料を原料に成膜する。その結果、原料であるガラス材料の特性がそのまま反映されたバリア膜となり、大画面均一性、量産安定性が高い。

[0024]

上記実施形態で使用する支持基板、有機EL素子、色変換層は、特に限定されず、通常のものを使用できる。これら部材について以下に説明する。

[0 0 2 5]

支持基板の材料としては、例えば、ガラス板、金属板、セラミックス板又はプラスチック板(例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂)等が挙げられる。

[0026]

有機EL素子は、通常、有機発光媒体と、これを挟持する陽極及び陰極とにより構成されている。

有機発光媒体の発光材料としては、例えば、p-クオーターフェニル誘導体、p-クィンクフェニル誘導体、ベンゾジアゾール系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物、ベンゾオキサゾール系化合物、金属キレート化オキシノイド化合物、オキサジアゾール系化合物、スチリルベンゼン系化合物、ジスチリルピラジン誘導体、ブタジエン系化合物、ナフタルイミド化合物、ペリレン誘導体、アルダジン誘導体、ピラジリン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、スチリルアミン誘導体、クマリン系化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、8-キノリノール誘導体を配位子とする金属錯体、ポリフェニル系化合物等の一種単独又は二種以上の組合せが挙げられる。

[0027]

陽極の材料としては、仕事関数の大きい材料が好ましく、例えば、インジウムスズ酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)、インジウム銅(CuIn)、酸化スズ(SnO2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化アンチモン(Sb2O3、Sb2O4、Sb2O5)、酸化アルミニウム(Al2O3)等の一種単独、又は、二種以上の組合せを用いることができる。

[0028]

陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましく、例えば、ナトリウム、ナトリウムーカリウム合金、セシウム、マグネシウム、リチウム、マグネシウムー銀合金、アルミニウム、酸化アルミニウム、アルミニウムーリチウム合金、インジウム、希土類金属、これら金属と有機発光媒体材料との混合物、及び、これらの金属と電子注入層材料との混合物等からなる電極材料を一種単独、又は、二種以上組み合わせて使用することが好ましい。

[0029]

有機EL素子が発する光の色を調整及び/又は変換する色変換層としては、(1)カラーフィルタ単独の場合、(2)蛍光媒体単独の場合、又は、(3)カラーフィルタと蛍光媒体とを組み合わせた場合の三通りの場合が挙げられる。

カラーフィルタは、光を分解又はカットして色調整又はコントラストを向上させる機能 を有する。

カラーフィルタの材料としては、例えば、下記色素又は、当該色素をバインダー樹脂中 に溶解又は分散させた固体状態のものを挙げることができる。

赤色(R)色素:

ペリレン系顔料、レーキ顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料、アントラセン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料ジケトピロロピロール系顔料等の単品及び少なくとも二種類以上の混合物が使用可能である。

緑色 (G) 色素:

ハロゲン多置換フタロシアニン系顔料、ハロゲン多置換銅フタロシアニン系顔料、トリフェルメタン系塩基性染料、アゾ系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料等の単品及び少なくとも二種類以上の混合物が使用可能である。

青色(B)色素:

鋼フタロシアニン系顔料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料、シアニン 系顔料、ジオキサジン系顔料等の単品及び少なくとも二種類以上の混合物が使用可能であ る。

[0030]

カラーフィルタの材料のバインダー樹脂としては、透明な(可視光領域における透過率50%以上)材料を使用することが好ましい。例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂(高分子)等が挙げられ、これらの1種又は2種以上の混合使用が可能である。

[0031]

蛍光媒体は、有機EL素子の発光を吸収して、より長波長の蛍光を発光する機能を有する。

蛍光媒体の材料は、例えば、蛍光色素及び樹脂、又は蛍光色素のみからなり、蛍光色素及び樹脂は、蛍光色素を顔料樹脂及び/又はバインダー樹脂中に溶解又は分散させた固形状態のものを挙げることができる。

具体的な蛍光色素について説明すると、有機EL素子における近紫外光から紫色の発光を青色発光に変換する蛍光色素としては、1, 4-ビス (2-メチルスチリル) ベンゼン (以下Bis-MBS)、トランスー4, 4 -ジフェニルスチルベン (以下DPS) 等のスチルベン系色素、7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン (以下クマリン4) 等のクマリン系色素が挙げられる。

[0032]

有機EL素子における青色、青緑色又は白色の発光を緑色発光に変換する場合の蛍光色素については、例えば、2, 3, 5, 6-1 H, 4 H - F + F

[0033]

有機EL素子における青色から緑色までの発光、又は白色の発光を、橙色から赤色までの発光に変換する場合の蛍光色素については、例えば、4-3ジアノメチレンー2-3 メチルー6-(p-3 メチルアミノスチルリル) -4 H - ピラン(以下DCM)等のシアニン系色素、1-x チルー2-(4-(p-3) メチルアミノフェニル) -1 、3-7 タジエニル) - ピリジニウムーパークロレート(以下ピリジン 1)等のピリジン系色素、ローダミンB、ローダミン 6 G等のローダミン系色素、その他にオキサジン系色素、ベーシックバイオレット 1 1、クマリン 6 等が挙げられる。

バインダー樹脂については、カラーフィルタと同様のバインダー樹脂を使用できる。

[0034]

この他、支持基板、有機EL素子、色変換層等の構成部材については、国際公開第02/017689号公報、国際公開第03/043382号公報、国際公開第03/069957号公報、国際出願JP03/02798号、特願2002-301852号公報等に記載されているものを用いることができる。

【実施例】

[0035]

実施例1

この実施例では、図3 (a) ~ (c) に示すように、支持基板1上にTFT6、有機E L素子2及びバリア膜3を順次形成し、有機EL表示装置を作製した。

(1) TFTの作製(図3(a))

図4 (a) ~ (i) は、ポリシリコンTFTの形成工程を示す図である。また、図5は、ポリシリコンTFTを含む電気スイッチ接続構造を示す回路図であり、図6はポリシリコンTFTを含む電気スイッチ接続構造を示す平面透視図である。

[0036]

で、ゲート酸化物絶縁層 42 とした(図 4 (d))。次に、ゲート電極 43 を、蒸着又はスパッタリングで成膜して形成し(図 4 (e))、ゲート電極 43 をパターニングするとともに、陽極酸化を行った(図 4 (f)~(h))。さらに、イオンドーピング(イオン注入)により、ドーピング領域を形成し、それにより活性層を形成して、ソース 45 及びドレイン 47 とし、ポリシリコンTFTを形成した(図 4 (i))。この際、ゲート電極 43 (及び図 6 の走査電極 50、コンデンサー 57 の底部電極)をA1、TFTのソース 45 及びドレイン 47 をn+型とした。

[0037]

次に、得られた活性層上に、層間絶縁膜(SiO_2)を500nmの膜厚でCRCVD法にて形成した後、信号電極線 51及び共通電極線 52、コンデンサ上部電極(A1)の形成と、第2のトランジスタ(Tr2)56のソース電極と共通電極との連結、第1のトランジスタ(Tr1) 55のドレインと信号電極との連結を行った(図5、図6)。各TFTと各電極の連結は、適宜、層間絶縁膜 SiO_2 を弗酸によるウエットエッチングにより開口して行った。

次に、Cr & ITOを順次、スパッタリングにより、それぞれ2000 Å、1300 Å で成膜した。この基板上にポジ型レジスト(HPR204:富士フィルムアーチ製)をスピンコートし、 $90\mu m \times 320\mu m$ のドット状のパターンになるようなフォトマスクを介して、紫外線露光し、TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)の現像液で現像し、130でベークし、レジストパターンを得た。

次に、47%臭化水素酸からなるITOエッチャントにて、露出している部分のITOをエッチングし、次に硝酸セリウムアンモニウム/過塩素酸水溶液(HCE:長瀬産業製)にて、Crをエッチングした。次に、レジストをエタノールアミンを主成分とする剥離液(N303:長瀬産業製)で処理して、Cr/ITOパターン(下部電極:陽極)を得た。

この際、Tr2 56と下部電極10が開口部59を介して接続された(図6)。

次に、第二の層間絶縁膜として、ネガ型レジスト(V259BK:新日鉄化学社製)をスピンコートし、紫外線露光し、TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)の現像液で現像した。次に、180でベークして、Cr/ITOのエッジを被覆した(ITOの開口部が 70μ m× 200μ m)有機膜の層間絶縁膜を形成した(図示せず)。

[0038]

(2) 有機EL素子の作製(図3 (b))

このようにして得られた層間絶縁膜付き基板を純水及びイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、Airプローにて乾燥後、UV洗浄した。

次に、TFT基板を、有機蒸着装置(日本真空技術製)に移動し、基板ホルダーに基板を固定した。尚、予め、それぞれのモリブテン製の加熱ボートに、正孔注入材料として、4, 4, 4, -トリス [N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATA)、4, 4, -ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル (NPD)、発光材料のホストとして、4, 4, -ビス [4-ビス [4

[0039]

その後、真空槽を 5×10^{-7} torrまで減圧にしたのち、以下の順序で正孔注入層から陰極まで途中で真空を破らず一回の真空引きで順次積層した。

まず、正孔注入層としては、MTDATAを蒸着速度 $0.1\sim0.3$ nm/秒、膜厚60 nm及び、NPDを蒸着速度 $0.1\sim0.3$ nm/秒、膜厚20 nm、発光層としては、DPVBiとDPAVBをそれぞれ蒸着速度 $0.1\sim0.3$ nm/秒、蒸着速度 $0.03\sim0.0$ 05 nm/秒を共蒸着して膜厚50 nm、電子注入層としては、Alqを蒸着速度0.1

 ~ 0.3 n m/秒、膜厚 2 0 n m、さらに、陰極として、A l q と L i をそれぞれ蒸着速度 $0.1\sim 0.3$ n m/秒、0.005 n m/秒で共蒸着し、膜厚を 2 0 n m とした。

次に、基板をスパッタリング槽に移動し、陰極の取り出し電極として I Z O を、成膜速度 $0.1\sim0.3$ n m / 秒で、膜厚 2 0 0 n m とし、有機 E L 素子を作製した。

[0040]

(3) バリア膜の作製(図3(c))

次に、バリア膜として、有機EL素子の上部電極上にコーニング 1737をターゲットとしてスパッタ成膜を行った。スパッタ圧 0.7Pa、スパッタ出力 1kWで、300n mの厚さで成膜した。表 1 に、コーニング 1737の組成(コーニング社カタログ値)を示す。また、表 2 にコーニング 1737 の原子組成(コーニング社カタログ値より換算)及びバリア膜の元素分析値(X 線光電子分光装置:XPS)を示す。ほぼターゲットの組成を反映したバリア膜が得られた。これにより、有機EL素子基板を得た。

[0041]

(4) 有機EL表示装置の信頼性評価

このようにして、アクティブ有機E L表示装置(図3(c))を作製し、その下部電極 (I TO/Cr)と上部電極(I ZO)にDC7 Vの電圧を印加(下部電極:(+)、上部電極:(-))したところ、各電極の交差部分(画素)が発光した。

次に、この装置について、85℃保存試験を500時間実施し、下記に示す発光画素領域の縮小率を顕微鏡観察にて、測定したところ、3%であり、耐久性に優れた有機EL表示装置が得られたことを確認した。

縮小率 (%) = (試験前の発光画素面積-試験後の発光画素面積) × 1 0 0 / 試験前の発光画素面積

[0042]

(5) 水蒸気透過度の測定

水蒸気透過度をJISZ0208に基づき実施した。具体的には、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの上面に (3) のバリア膜を成膜し、試料とした。JISZ0208に示された方法に従い測定したところ、0.001g/m²・24hrの測定限界以下であった。有機EL表示において、必要な性能であることが確認できた。

[0043]

比較例1

実施例1において、バリア膜を形成しなかったこと以外は、同一の条件にて、有機EL表示装置を作製し、実施例1と同様に信頼性評価及び水蒸気透過度の測定を実施した。結果を表3に示す。

[0044]

比較例 2

実施例 1 において、スパッタ法によるバリア膜成膜の代わりに、 5 0 μ m厚のガラス板を用いて有機 E L 素子と重ね合わせ、張り合わせた。

具体的には、作製した有機EL素子基板とガラス板を乾燥窒素を流通させたドライボックス内に移動し、有機EL素子基板の表示部(発光部)周辺にカチオン型光硬化型接着剤(スリーボンド製3102)をディスペンサーにて塗布した。次に、有機EL素子基板とガラス板を位置合せマークに合せて、光照射にて貼り合わせ、表示部に相当する部分には、予め脱気処理した不活性液体(フッ化炭化水素:スリーエム製FC70)を充填した。

次に、この有機EL表示装置について、実施例1と同様に信頼性評価及び水蒸気透過度 の測定を実施した。その結果、表示部周辺から画素の縮小が観察された。

原因を調べてみると、封止部分のガラス板(50μ m厚)にクラックが入っており、その部分から外部の水分等が有機 EL表示部に浸透し、画素の縮小を引き起こしたと推定される。

[0045]

実施例2

この実施例では、図7 (a) ~ (c) に示すように、支持基板1上に色変換層5、バリ 出証特2004-3112554 ア膜3、有機EL素子2及び封止部材7を順次形成し、有機EL表示装置を作製した。 【0046】

(1) 色変換層の作製(図7(a))

102 mm×133 mm×1.1 mmの支持基板(透明基板)(OA2 ガラス:日本電気硝子社製)上に、ブラックマトリックス(BM)の材料としてV259 BK(新日鉄化学社製)をスピンコートし、格子状のパターンになるようなフォトマスクを介して紫外線露光し、2%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200℃でベークして、ブラックマトリックス(膜厚1.5 μ m)のパターンを形成した。

[0047]

次に、青色カラーフィルタの材料として、V259B(新日鉄化学社製)をスピンコートし、長方形(90μ mライン、 240μ mギャップ)のストライプパターンが320本得られるようなフォトマスクを介して、BMに位置合わせして紫外線露光し、2%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200%でベークして、青色カラーフィルタ(膜厚1. 5μ m)のパターンを形成した。

次に、緑色カラーフィルタの材料として、V259G(新日鉄化学社製)をスピンコートし、長方形(90μ mライン、 240μ mギャップ)のストライプパターンが320本得られるようなフォトマスクを介して、BMに位置合わせして紫外線露光し、2%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200でベークして、青色カラーフィルタの隣に緑色カラーフィルタ(膜厚1.5 μ m)のパターンを形成した。

次に、赤色カラーフィルタの材料として、V259R(新日鉄化学社製)をスピンコートし、長方形(90μ mライン、 240μ mギャップ)のストライプパターンが320本得られるようなフォトマスクを介して、BMに位置合わせして紫外線露光し、2%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200でベークして、青色カラーフィルタと緑色カラーフィルタの間に赤色カラーフィルタ(膜厚 1.5μ m)のパターンを形成した。

[0048]

次に、緑色蛍光媒体の材料として、0.04mol/kg(対固形分)となる量のクマリン6をアクリル系ネガ型フォトレジスト(V259PA、固形分濃度50%:新日鉄化学社製)に溶解させたインキを調製した。

このインキを、先の基板上にスピンコートし、緑色カラーフィルタ上を紫外線露光し、2%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、200℃でベークして、緑色カラーフィルタ上に緑色変換膜のパターン(膜厚10μm)を形成した。

次に、赤色蛍光媒体の材料として、クマリン6:0.53g、ベーシックバイオレット 11:1.5g、ローダミン6G:1.5g、アクリル系ネガ型フォトレジスト (V259PA、固形分濃度50%:新日鉄化学社製):100gに溶解させたインキを調製した。このインキを、先の基板上にスピンコートし、赤色カラーフィルタ上を紫外線露光し、2%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、180Cでベークして、赤色カラーフィルタ上に赤色変換膜のパターン(膜厚 10μ m)を形成し、色変換基板を得た。

[0049]

平坦化膜として、アクリル系熱硬化性樹脂 (V 2 5 9 P H : 新日鉄化学製) を先の基板上にスピンコートし、1 8 0 ℃でベークして平坦化膜(膜厚 1 2 μ m) を形成した。

[0050]

(2) バリア膜の作製(図7(b))

次に、コーニング1737をターゲットを用いて、マグネトロンスパッタ方式により成膜を行い、平坦化膜上にバリア膜を作製した。スパッタ圧0.7Pa、スパッタ出力500Wで、300nmの厚さで成膜した。これにより、色変換基板を得た。

[0051]

(3) 有機EL素子の作製(図7 (c))

次に、IZOをスパッタリングにより200nm膜厚で成膜した。

次に、この基板上にポジ型レジスト (HPR204:富士オーリン製) をスピンコートし、陰極の取り出し部と90 μ mライン、20 μ mギャップのストライプ状のパターンに

出証特2004-3112554

なるようなフォトマスクを介して、紫外線露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の現像液で現像し、130℃でベークし、所定のレジストパターンを得た

次に、5%蓚酸水溶液からなるIZOエッチャントにて、露出している部分のIZOをエッチングした。次に、レジストをエタノールアミンを主成分とする剥離液(N303:長瀬産業製)で処理して、IZOパターン(下部電極:陽極、ライン数960本)を得た

[0052]

次に、第一の層間絶縁膜として、ネガ型レジスト(V259PA:新日鉄化学社製)をスピンコートし、所定のパターンになるようなフォトマスクを介して、紫外線露光し、TMAHの現像液で現像した。次に、160 でベークして、ITO のエッジを被覆した(IZO の開口部が 70μ m× 290μ m)層間絶縁膜を形成した。

[0053]

次に、第二の層間絶縁膜(隔壁)として、ネガ型レジスト(ZPN1100:日本ゼオン製)をスピンコートし、 20μ mライン、 310μ mギャップのストライプパターンになるようなフォトマスクを介して、紫外線露光後、さらに露光後ベークを行なった。次に、TMAHの現像液でネガレジストを現像し、IZOストライプに直交した有機膜の第二の層間絶縁膜(隔壁)を形成した。

このようにして得られた基板を純水及びイソプロピルアルコール中で超音波洗浄し、Airブローにて乾燥後、UV洗浄した。

[0054]

次に、基板を有機蒸着装置(日本真空技術製)に移動し、基板ホルダーに基板を固定した。なお、あらかじめ、それぞれのモリブテン製の加熱ボートに、正孔注入材料として、4,4',4',-トリス[N-(3-x+n)-N-(1-x

[0055]

その後、真空槽を 5×10^{-7} torrまで減圧にしたのち、以下の順序で正孔注入層から陰極まで途中で真空を破らず一回の真空引きで順次積層していった。

まず、正孔注入層としては、MTDATAを蒸着速度 0.1~0.3 nm/秒、膜厚 6 0 nm及び、NPDを蒸着速度 0.1~0.3 nm/秒、膜厚 2 0 nm、

発光層としては、DPVBiを蒸着速度 $0.1\sim0.3$ nm/秒、膜厚50nm、電子注入層としては、Alqを蒸着速度 $0.1\sim0.3$ nm/秒、膜厚20nm、で蒸着し、さらに陰極としては、AlとLiを、それぞれ

蒸着速度0.5~1.0 nm/秒で蒸着し、膜厚を150 nmとした。なお、有機層(正 孔注入層~電子注入層まで)及び陰極(上部電極)はマスク蒸着し、陰極は先に形成した IZO取り出し電極に接続できるようにした。陰極は、先に基板上に作製した隔壁により 、自動的に分離されたパターン(ライン数240本)となっていた。

[0056]

このようにして、基板上に有機EL素子を作製後、乾燥窒素を流通したドライボックスに基板を大気にふれないように移動し、そのドライボックス内にて、封止基板の青板ガラスで表示部を被覆し、表示部周辺部はカチオン硬化性の接着剤(TB3102:スリーボンド製)で光硬化させて封止した。

[0057]

(4) 有機EL表示装置の信頼性評価及び水蒸気透過度の測定

このようにして、下部電極と上部電極がXYマトリックスを形成してなるフルカラー有機EL表示装置 (開口率56%) を作製し、その下部電極と上部電極にDC7Vの電圧を

出証特2004-3112554

印加(下部電極:(+)、上部電極:(-)) したところ、各電極の交差部分(画素)が 発光した。

次に、この装置について、実施例1と同様に信頼性評価及び水蒸気透過度の測定を実施 した。結果を表3に示す。

[0058]

実施例3

実施例 2 において、支持基板をプラスチックフィルム基板であるポリエーテルサルフォン(住友ベークライト社製)を用いたこと以外は同一の条件にて、有機 E L 表示装置(図7 (c))を作製し、実施例 1 と同様に信頼性評価及び水蒸気透過度の測定を実施した。結果を表 3 に示す。

[0059]

実施例 4

実施例2において、ターゲットとしてパイレックス(登録商標)とCeO2を併置してバリア膜を形成したこと以外は、同一の条件にて、有機EL表示装置(図7 (c))を作製し、実施例1と同様に信頼性評価及び水蒸気透過度の測定を実施した。結果を表3に示す。

[0060]

比較例3

実施例 2 において、ターゲットとしてS i O、導入ガスとしてA r ガス 9 0 %、酸素ガス 5 %、窒素ガス 5 %を使用してバリア膜を形成したこと以外は、同一の条件にて、有機 E L 表示装置(図 7 (c))を作製し、実施例 1 と同様に信頼性評価及び水蒸気透過度の 測定を実施した。結果を表 3 に示す。

[0061]

比較例 4

実施例 2 において、ターゲットとしてS i O、導入ガスとしてA r ガス 9 0 %、窒素ガス 1 0 %を使用してバリア膜を形成したこと以外は、同一の条件にて、有機 E L 表示装置(図 7 (c))を作製し、実施例 1 と同様に信頼性評価及び水蒸気透過度の測定を実施した。結果を表 3 に示す。

[0062]

比較例 5

実施例 2 において、ターゲットとして、S i O 2 と A 1 2 O 3 を併置し、スパッタ法により成膜したこと以外は、同一の条件にて、有機 E L 表示装置(図 7 (c))を作製した。実施例 1 と同様に信頼性評価及び水蒸気透過度の測定を実施した。結果を表 3 に示す。その結果、基板面内に画素の縮小にばらつきがあり、S i と A 1 の比率にもばらつきが見られた。

[0063]

比較例 6

実施例2において、ターゲットとして酸化ケイ素及び酸化セリウムを併置してバリア膜を形成したこと以外は、同一の条件にて、有機EL表示装置(図7 (c))を作製し、実施例1と同様に信頼性評価及び水蒸気透過度の測定を実施した。結果を表3に示す。

[0064]

比較例7

実施例2において、バリア膜を形成しなかったこと以外は、同一の条件にて、有機EL表示装置を作製し、実施例1と同様に信頼性評価及び水蒸気透過度の測定を実施した。結果を表3に示す。

[0065]

実施例 5

この実施例では、図1 (a) に示すように、支持基板1上に有機EL素子2及びバリア膜3を順次形成し、有機EL表示装置を作製した。

有機EL素子の作製

ページ: 12/

まず、実施例2 (3) と同様に、支持基板上に、下部電極(陽極)、層間絶縁膜及び第二の層間絶縁膜(隔壁)を形成し、洗浄した。

次に、湿式成膜(インクジェット法)にて、有機EL素子の発光層を形成した。インクジェットのインキは、以下の材料を混合して調製した。

PPV誘導体(ポリ(2-メトキシ, 5-(2'-エチルーへキソキシ)-1, 4-フェニレンビニレン)):0.375重量%

グリセリン:5重量%

ジエチレングリコール:10重量%

水:1.231重量%

メタノール:23.394重量%

DMF (N, Nージメチルフォルムアミド):60重量%

ローダミンB: 0.0075重量%(前駆体固形分比:2重量%)

[0066]

このインキを、インクジェットプリント用装置のヘッドから、前記基板の層間絶縁膜の 開口部に向けて噴出させて塗布した後、窒素雰囲気下で、150℃、4時間加熱処理し、 組成物の前駆体を高分子化させることにより、赤色の発光層を得た。

次に、基板を有機蒸着装置(日本真空技術製)に移動し、電子注入材料として、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Al q)を仕込み、蒸着速度 0.1~0.3 n m/秒、膜厚 2 0 n m で蒸着した。

[0067]

次に、基板を以下の脱水ユニットに移動した。すなわち、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性ガスが流通するドライボックスであって、ドライボックス内の露点が観測され、また、該ドライボックス内で基板をホットプレートで加熱可能なユニットである。

基板をホットプレートで60℃に加熱しながら、乾燥窒素を流通し、露点が-50℃に 低下するまで、基板を保持して脱水した。

その後、ホットプレートの加熱を停止して、基板を室温まで冷却後、露点-50℃の環境を維持して、再び、有機蒸着装置(日本真空技術製)の真空槽に基板を移動し、基板ホルダーに基板を固定した。

[0068]

次に、真空槽を 5×10^{-7} torrまで減圧にしたのち、タングステン製フィラメントに装着した、陰極のAlLi合金(Li 濃度:10atm%)を表示部のみが蒸着できるようなマスクを介して、AlLLiを、それぞれ

蒸着速度 $0.5 \sim 1.0 \text{ nm}$ / 秒で蒸着し、膜厚を 150 nm とした。なお、陰極(上部電極)は、先に基板上に作製した隔壁により、自動的に分離されたパターン(ライン数 240 本)となっていた。

(2) バリア膜の作製

このようにして、基板上に有機EL素子を作製後、次に、バリア膜として、有機EL素子の上部電極上にコーニング1737をターゲットとして対向ターゲット方式によるスパッタ成膜を行った。スパッタ圧0.7Pa、スパッタ出力1kWで、300nmの厚さで成膜した。これにより、有機EL素子基板を得た。

[0069]

(3) 有機EL表示装置の信頼性評価及び水蒸気透過度の測定

このようにして、下部電極と上部電極がXYマトリックスを形成してなる有機EL表示装置を作製し、その下部電極と上部電極にDC10Vの電圧を印加(下部電極: (+)、上部電極: (-))したところ、各電極の交差部分(画素)が発光した。

次に、この装置について、実施例1と同様に信頼性評価及び水蒸気透過度の測定を実施 した。結果を表3に示す。

[0070]

【表1】

	ガラス分類	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	BaO	Na ₂ O	CaO
コーニング1737	アルミノケイ酸塩	58%	17%	8%	9%		4%
パイレックス	ホウケイ酸塩	81%	2%	13%	_	4%	

【0071】 【表2】

	0	Si	В	Al	Ba	Ca
ターゲット	64%	20%	5%	7%	1%	2%
バリア膜	62%	19%	6%	8%	2%	2%

【0072】 【表3】

	用途	表示形態	有機EL	ターケ・ット	導入かス	画素 縮小率	水蒸気 透過度 g/m ² •24hr
実施例1	EL對止	トップ エミッション	低分子	コーニンク* 1737	Ar:100%	3%	<0.01
比較例1				バリア膜なし		100%	100
比較例2				ガラス板 (厚み50μm)		周辺部 から縮小	測定不可
実施例2	色変換層バリア	ホ * トム エミッション		コーニング Ai	Ar:100%	3%	<0.01
実施例3							
実施例4				パイレックスと CeO₂を併置	Ar:100%	3%	<0.01
比較例3				SiO ₂	Ar:100%	80%	1
比較例4				SiO	Ar:90%, N ₂ :10%	80%	1
比較例5				SiO ₂ とAl ₂ O ₃ を併置	Ar:100%	20%	0.5
比較例6				SiO ₂ とCeO ₂ を併置	Ar:100%	10%	0.1
比較例7				バリア膜なし		100%	100
実施例5	EL封止		高分子	コーニンク・1737	Ar:100%	4%	<0.01

表3から分かるように、本発明の実施例によれば、耐久性に優れた有機EL表示装置が得られたことが確認できた。

【産業上の利用可能性】

[0073]

本発明のバリア膜は、民生用及び工業用のディスプレイ、具体的には、携帯電話、PDA、カーナビ、モニター、TV等の発光表示装置に使用できる。

【図面の簡単な説明】

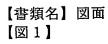
[0074]

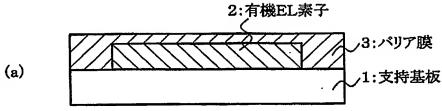
- 【図1】本発明の一実施形態にかかる有機EL表示装置を示す図である。
- 【図2】本発明の他の実施形態にかかる有機EL表示装置を示す図である。
- 【図3】実施例1の有機EL表示装置の形成工程を示す図である。
- 【図4】ポリシリコンTFTの形成工程を示す図である。
- 【図5】ポリシリコンTFTを含む電気スイッチ接続構造を示す回路図である。
- 【図6】ポリシリコンTFTを含む電気スイッチ接続構造を示す平面透視図である。
- 【図7】実施例2の有機EL表示装置の形成工程を示す図である。

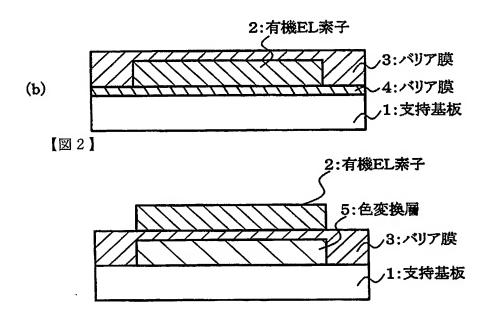
【符号の説明】

[0075]

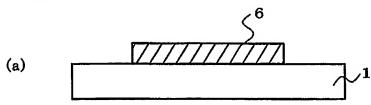
- 1 支持基板
- 2 有機EL素子
- 3 バリア膜
- 4 第二のバリア膜
- 5 色変換層
- 6 TFT
- 7 封止部材

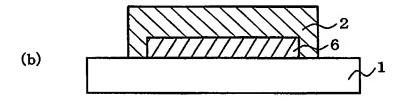


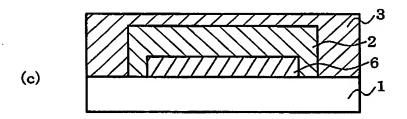




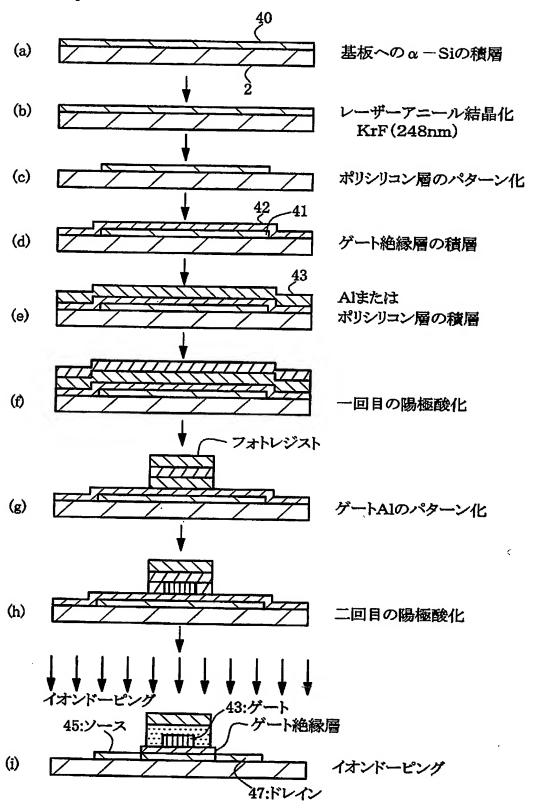


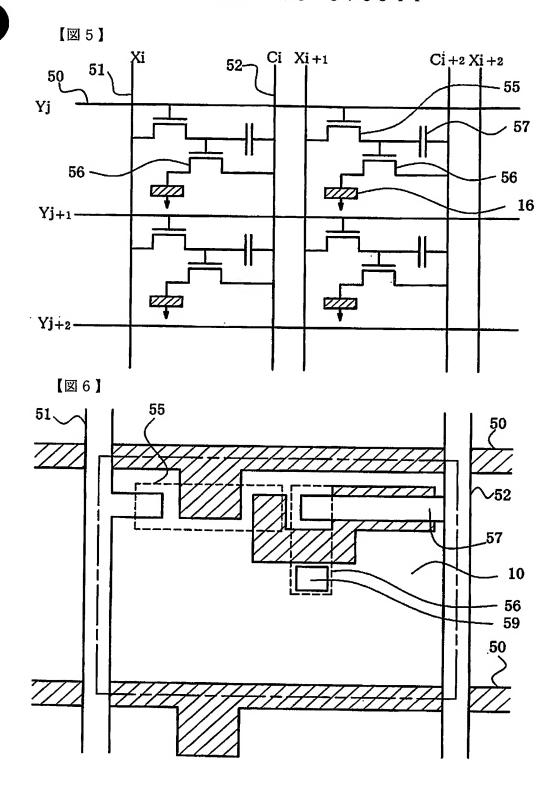




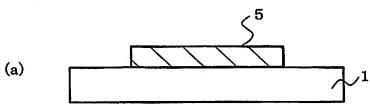


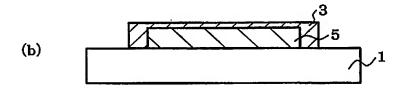


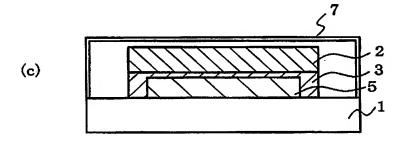












【書類名】要約書

【要約】

【課題】 効果的に有機EL素子を保護できるバリア膜、そのバリア膜の効率的な製造方法、及びダークスポット等の非発光部分の発生の少ない耐久性に優れた発光表示装置を提供する。

【解決手段】 気相成長法により製造する、3成分以上からなるガラス材料を含む発光表示装置用バリア膜の製造方法。支持基板1、発光体2、及びこの製造方法により得られたバリア膜3を含んでなる発光表示装置。バリア膜は、ケイ素酸化物65~90 w t %、ホウ素酸化物10~20 w t %、アルミニウム酸化物2~5 w t %を含むガラス材料からなるターゲットを用いて、スパッタ法により製造できる。

【選択図】 図1

特願2003-378344

出願人履歴情報

識別番号

[000183646]

1. 変更年月日

1990年 8月 8日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

氏 名

出光興産株式会社